

PATENT
0171-1022P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: KINSHO, Takeshi et al Conf.:
Appl. No.: NEW Group:
Filed: September 29, 2003 Examiner:
For: POLYMERIZABLE SILICON-CONTAINING
COMPOUND, MANUFACTURING METHOD,
POLYMER, RESIST COMPOSITION AND
PATTERNING PROCESS

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

September 29, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-285171	September 30, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 

Andrew D. Meikle, #32,868

ADM/smt
0171-1022P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Y. I. NISHIO et al
September 29, 2002
BSKB, LLP
703-203 8000
0171-10222
1051

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-285171

[ST.10/C]:

[JP 2002-285171]

出 願 人

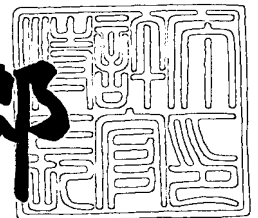
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3009610

【書類名】 特許願

【整理番号】 14405

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G03F 07/039

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

 【氏名】 金生 剛

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

 【氏名】 渡辺 武

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

 【氏名】 長谷川 幸士

【特許出願人】

 【識別番号】 000002060

 【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079304

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

 【識別番号】 100114513

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

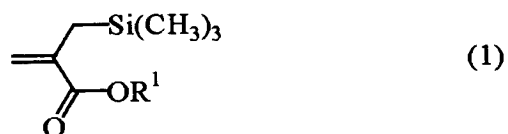
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ケイ素含有重合性化合物、その製造方法、高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) で表されるケイ素含有重合性化合物。

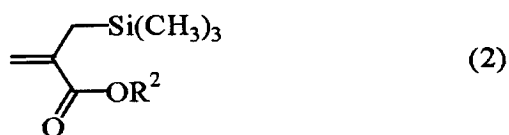
【化 1】



(式中、R¹は水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基を表す。)

【請求項 2】 一般式 (2) で表される、酸脱離置換基を有する請求項 1 記載のケイ素含有重合性エステル誘導体。

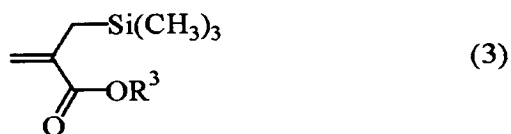
【化 2】



(式中、R²は酸不安定基を表す。)

【請求項 3】 一般式 (3) で表される、極性基を有する請求項 1 記載のケイ素含有重合性エステル誘導体。

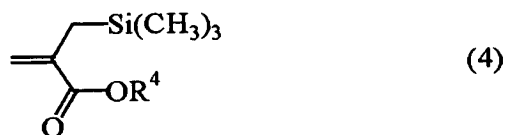
【化 3】



(式中、R³は炭素数 2～30 の水酸基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合などの酸素官能基を含む一価の有機基を表す。)

【請求項 4】 一般式 (4) で表される、ケイ素含有基を有する請求項 1 記載のケイ素含有重合性エステル誘導体。

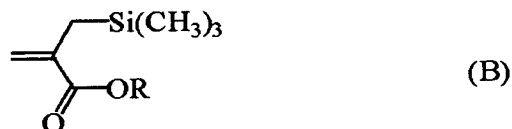
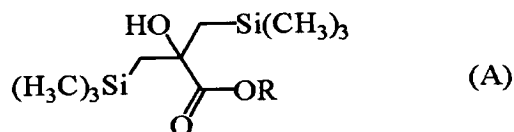
【化 4】



(式中、 R^4 は少なくとも1個のケイ素原子を含む炭素数3～30の一価の有機基を表す。)

【請求項5】 シュウ酸エステルとトリメチルシリルメチルー金属化合物との反応によって得られる一般式(A)で表される β -ヒドロキシシリル化合物をピーターソン型脱離反応に供することを特徴とする下記一般式(B)のケイ素含有重合性化合物の製造方法。

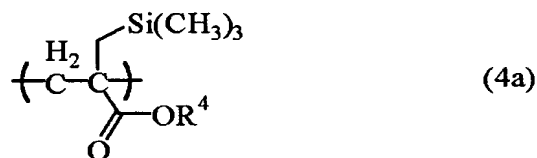
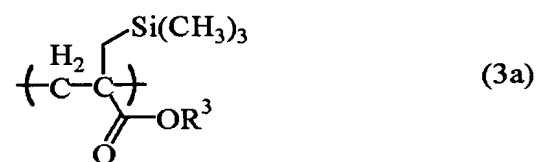
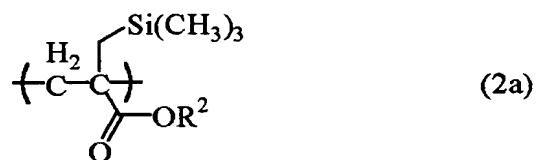
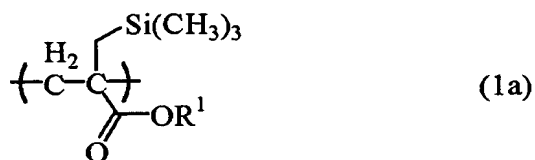
【化 5】



(式中、 R は R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基、 R^2 は酸不安定基、 R^3 は炭素数2～30の酸素官能基を含む一価の有機基、 R^4 は少なくとも1個のケイ素原子を含む炭素数3～30の一価の有機基を表す。)

【請求項6】 一般式(1a)、(2a)、(3a)又は(4a)で表される繰り返し単位を含有し、重量平均分子量2,000～100,000であることを特徴とする高分子化合物。

【化 6】



(式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基、 R^2 は酸不安定基、 R^3 は炭素数2～30の酸素官能基を含む一価の有機基、 R^4 は少なくとも1個のケイ素原子を含む炭素数3～30の一価の有機基を表す。)

【請求項7】 更に、一般式(5a)又は(6a)で表される繰り返し単位を1種以上含有することを特徴とする請求項6に記載の高分子化合物。

【化 7】



(式中、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 は、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルメチル基、シアノ基、フッ素置換アルキル基、又はケイ素原子を含む炭素数3～30の一価の有

機基を示し、互いに同じでも異なっているとしてもよく、二つが結合して環を形成してもよい。Zは酸素原子又は NR^5 を表す。 R^5 は水素原子、水酸基、又はアルキル基を表す。）

【請求項 8】 請求項 6 又は 7 で示される高分子化合物を含有するレジスト材料。

【請求項 9】 (1) 請求項 6 又は 7 で示される高分子化合物、
(2) 酸発生剤、
(3) 有機溶剤

を含有してなる化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 10】 請求項 9 記載のポジ型レジスト材料を被加工基板上の有機膜上に塗布し、ベーク（プリベーク）してレジスト膜を形成し、パターン回路領域に放射線を照射し、次いでベーク（ポストエクスポージャベーク）を行い、アルカリ性水溶液で現像して照射部分を溶解させてレジストパターンを形成し、酸素プラズマを発生させるドライエッチング装置で有機膜を加工させることを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられる化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂の原料となるケイ素含有重合性化合物、その製造方法、及びそれを用いた高分子化合物、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光（248nm）、ArFエキシマレーザー光（193nm）、電子線、X線などの高エネルギー線を露光光源として用いる際に好適なレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料、並びにパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。g線（436nm）もしくはi線

(365 nm) を光源とする光露光では、およそ 0.5 μ m のパターンルールが限界とされており、これを用いて製作した L S I の集積度は、16 Mビット D R A M 相当までとなる。しかし、L S I の試作はすでにこの段階まできており、更なる微細化技術の開発が急務となっている。

【0003】

パターンの微細化を図る手段の一つとしては、レジストパターン形成の際に使用する露光光を短波長化する方法があり、256 Mビット (加工寸法が 0.25 μ m 以下) D R A M (ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー) の量産プロセスには、露光光源として i 線 (365 nm) に代わって短波長の K r F エキシマレーザー (248 nm) の利用が現在積極的に検討されている。しかし、更に微細な加工技術 (加工寸法が 0.2 μ m 以下) を必要とする集積度 1 G 以上の D R A M の製造には、より短波長の光源が必要とされ、特に A r F エキシマレーザー (193 nm) を用いたフォトリソグラフィが最近検討されてきている。

【0004】

I B M のイトー (I t o)、G. C. W i l l s o n らが、ポリヒドロキシシチレンの水酸基を t e r t - ブトキシカルボニルオキシ基 (t - B o c 基) で保護した P B O C S T という樹脂にオニウム塩の酸発生剤を加えた化学増幅ポジ型レジスト材料を提案して以来、種々の高感度で高解像度のレジスト材料が開発されている。しかし、これらの化学増幅ポジ型レジスト材料は、いずれも高感度で高解像度のものではあるが、微細な高アスペクト比のパターンを形成することは、これらから得られるパターンの機械的強度を鑑みると困難であった。

【0005】

また、上記のようなポリヒドロキシシチレンをベース樹脂として使用し、遠紫外線、電子線及び X 線に対して感度を有する化学増幅ポジ型レジスト材料は、従来より数多く提案されている。しかし、段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには、二層レジスト法が優れているのに対し、上記レジスト材料はいずれも単層レジスト法によるものであり、未だ基板段差の問題、基板からの光反射の問題、高アスペクト比のパターン形成が困難な問題があり、実用に供することが難しいのが現状である。

【0006】

一方、従来より、段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには二層レジスト法が優れていることが知られており、更に、二層レジスト膜を一般的なアルカリ現像液で現像するためには、ヒドロキシ基やカルボキシル基等の親水基を有する高分子シリコン化合物であることが必要ということが知られている。

【0007】

近年、シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料として、安定なアルカリ可溶性シリコンポリマーであるポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのフェノール性水酸基の一部を *t*-Boc 基で保護したものをベース樹脂として使用し、これと酸発生剤とを組み合わせたシリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料が提案されている（特開平7-118651号公報、SPIE vol. 1952 (1993) 377等）。また、ケイ素含有（メタ）アクリルモノマーを用いたシリコン含有ポリマーも提案されている（特開平9-110938号公報）。ペンダント型のケイ素含有ポリマーの欠点として、酸素プラズマにおけるドライエッチング耐性がシルセスキオキサン系ポリマーに比べて弱いというところが挙げられる。これはケイ素含有率が低いことが理由として挙げられる。また、ペンダント型は、現像液をはじきやすく、現像液の濡れ性が悪かったり、有機膜との密着性が弱くはがれが生じるなどの欠点がある。この欠点の改良のため、ラクトンなどの酸素官能基を含む（メタ）アクリレートモノマーとの共重合が行われているが、ケイ素を含まないモノマーの導入により、ケイ素含有率が更に低下してしまうという難点があった。トリシランあるいはテトラシランペンダント型で、ケイ素含有率を高め、更にケイ素含有基に酸脱離性を持たせたモノマーを含むポリマーの提案がなされている（SPIE vol. 3678 p214、p241、p562）。しかしながら、ArFの波長においては、ケイ素-ケイ素結合を有する化合物は強い吸収があるため、導入率を多くすると透過率が低下するといった欠点があった。また、酸不安定基にケイ素を含有させるといった試みも上記以外にもなされているが（SPIE vol. 3678 p420）、酸脱離性能が低いため、環境安定性が低く、T-トッププロファイルになり易いなどの欠点があった。更に、ケイ素含有酸脱離性置換基の場合、脱離によって生じる生

成物（アウトガス）が露光用レンズの汚染などの悪影響を与えることも知られている。

【0008】

【特許文献1】

特開平7-118651号公報

【特許文献2】

特開平9-110938号公報

【非特許文献1】

SPIE vol. 1952 (1993) 377

【非特許文献2】

SPIE vol. 3678 p214、p241、p562

【非特許文献3】

SPIE vol. 3678 p420

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解決したもので、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられる化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂の原料となるケイ素含有重合性化合物、その製造方法、及びそれを用いた高分子化合物、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光（248nm）、ArFエキシマレーザー光（193nm）、電子線、X線などの高エネルギー線を露光光源として用いる際に好適なレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料、並びにパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式（1）で表される化合物が、後述する方法で容易に製造でき、各種機能性誘導体への変換も可能であること、他の重合性化合物との共重合性に優れること、また重合によって当該波長において透過率が高いポリマーが得られることを知見した。

【0011】

即ち、上述した従来技術の問題点から、重合後にポリマー主鎖になるべき部位にケイ素置換を持ち、かつ、各種誘導体に変換可能で、当該レーザー波長における透過率を低下させないケイ素含有重合性化合物（モノマー）が強く望まれていたが、下記一般式（1）の化合物は、この要望を満たすものである。そして、このことにより、アウトガスによるレンズ汚染の危険を増大させることなく、解像のために必要な酸不安定基導入単位や、また、現像液濡れ性や密着性の改善のために必要な極性基導入単位にケイ素を含有させることができ、また、ケイ素含有基導入単位のケイ素含量を更に高めることもでき、高いケイ素含有率、高感度、高解像度、高アスペクト比を満たす二層レジスト法のベースポリマーを、また、耐熱性に優れたパターンを形成することができる化学増幅ポジ型レジスト材料を提供できるものである。

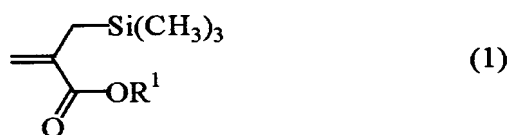
【0012】

従って、本発明は、下記ケイ素含有重合性化合物及びその製造方法、高分子化合物、レジスト材料、並びにパターン形成方法を提供する。

請求項1：

一般式（1）で表されるケイ素含有重合性化合物。

【化8】

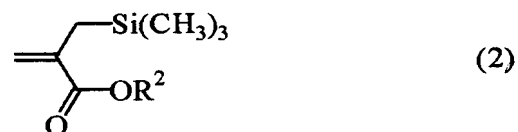


（式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基を表す。）

請求項2：

一般式（2）で表される、酸脱離置換基を有する請求項1記載のケイ素含有重合性エステル誘導体。

【化9】

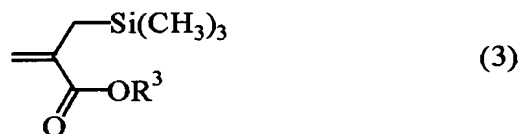


（式中、 R^2 は酸不安定基を表す。）

請求項 3 :

一般式 (3) で表される、極性基を有する請求項 1 記載のケイ素含有重合性エステル誘導体。

【化 10】

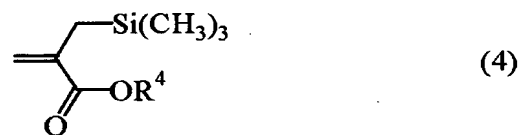


(式中、 R^3 は炭素数 2 ～ 30 の水酸基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合などの酸素官能基を含む一価の有機基を表す。)

請求項 4 :

一般式 (4) で表される、ケイ素含有基を有する請求項 1 記載のケイ素含有重合性エステル誘導体。

【化 11】

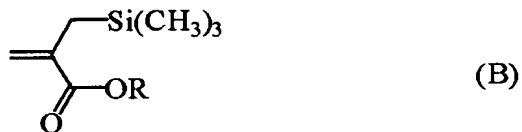
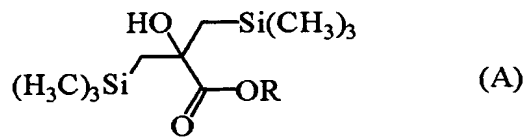


(式中、 R^4 は少なくとも 1 個のケイ素原子を含む炭素数 3 ～ 30 の一価の有機基を表す。)

請求項 5 :

シュウ酸エステルとトリメチルシリルメチル-金属化合物との反応によって得られる一般式 (A) で表される β -ヒドロキシシリル化合物をピーターソン型脱離反応に供することを特徴とする下記一般式 (B) のケイ素含有重合性化合物の製造方法。

【化 1 2】

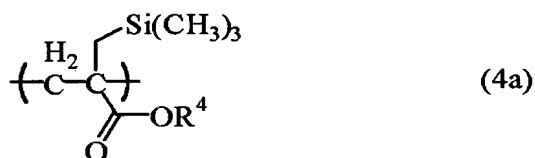
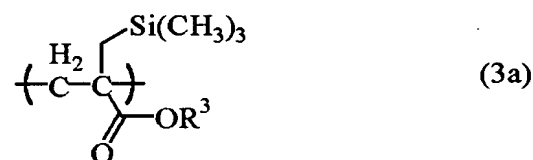
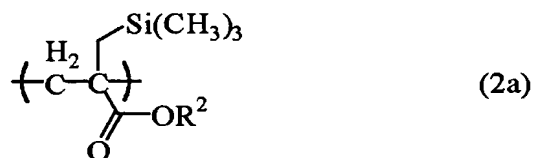
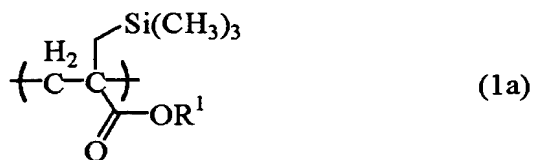


(式中、Rは R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基、 R^2 は酸不安定基、 R^3 は炭素数2～30の酸素官能基を含む一価の有機基、 R^4 は少なくとも1個のケイ素原子を含む炭素数3～30の一価の有機基を表す。)

請求項6：

一般式(1a)、(2a)、(3a)又は(4a)で表される繰り返し単位を含有し、重量平均分子量2,000～100,000であることを特徴とする高分子化合物。

【化 1 3】



(式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基、 R^2 は酸不安定基、 R^3 は炭素数 2 ～ 3 0 の酸素官能基を含む一価の有機基、 R^4 は少なくとも 1 個のケイ素原子を含む炭素数 3 ～ 3 0 の一価の有機基を表す。)

請求項 7：

更に、一般式 (5 a) 又は (6 a) で表される繰り返し単位を 1 種以上含有することを特徴とする請求項 6 に記載の高分子化合物。

【化 1 4】



(式中、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 は、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルメチル基、シア

ノ基、フッ素置換アルキル基、又はケイ素原子を含む炭素数3～30の一価の有機基を示し、互いに同じでも異なってもよく、二つが結合して環を形成してもよい。Zは酸素原子又は NR^5 を表す。 R^5 は水素原子、水酸基、又はアルキル基を表す。)

請求項8：

請求項6又は7で示される高分子化合物を含有するレジスト材料。

請求項9：

- (1) 請求項6又は7で示される高分子化合物、
- (2) 酸発生剤、
- (3) 有機溶剤

を含有してなる化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項10：

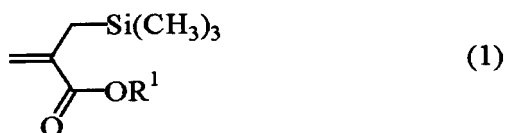
請求項9記載のポジ型レジスト材料を被加工基板上の有機膜上に塗布し、ベーク（プリベーク）してレジスト膜を形成し、パターン回路領域に放射線を照射し、次いでベーク（ポストエクスポージャベーク）を行い、アルカリ性水溶液で現像して照射部分を溶解させてレジストパターンを形成し、酸素プラズマを発生させるドライエッチング装置で有機膜を加工させることを特徴とするパターン形成方法。

【0013】

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明の第1のケイ素含有重合性化合物は、下記一般式(1)で表されるものである。

【化15】



【0014】

ここで、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基である。この場合、一価の有機基としては、炭素数1～30、好ましくは1～15の一級、二級、三

級の炭化水素基、シアノ基、カルボキシ基、チオール基などが挙げられ、上記炭化水素基は、その水素原子の一部又は全部がハロゲン原子、シアノ基、水酸基、チオール基などで置換されていてもよく、また、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルフィド結合、チオカルボニル基の1種又は2種以上が炭素-炭素間に介在していてもよい。なお、炭化水素基としては、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラールキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基などが挙げられ、特にメチル基、エチル基などのアルキル基が好ましい。

【0015】

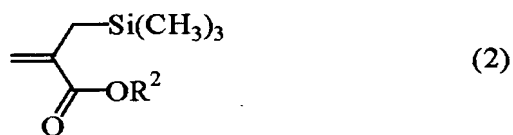
この場合、上記式(1)のケイ素含有重合性化合物は、 R^1 が、下記 R^2 である式(2)のエステル誘導体、下記 R^3 である式(3)のエステル誘導体、下記 R^4 である式(4)のエステル誘導体を含む。

【0016】

更に詳述すると、本発明のケイ素含有重合性化合物の一態様として、レジストポリマー中で酸不安定単位として機能する酸脱離置換基を有する第2のケイ素含有重合性エステル誘導体(2)を挙げることができる。

【0017】

【化16】



(式中、 R^2 は酸不安定基を表す。)

【0018】

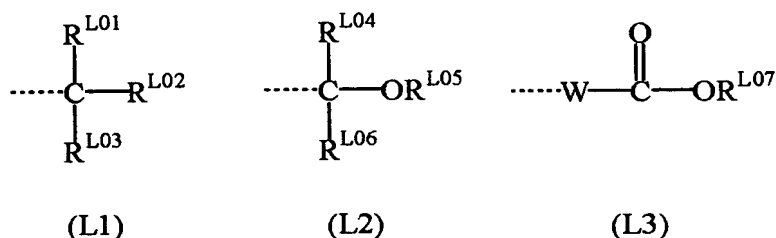
ここで、酸不安定基とは、カルボン酸の活性水素を置換する基で、光照射を受けたレジスト部位で酸発生剤から発生した酸に触媒された脱離反応により切断される基のことである。

【0019】

酸不安定基 R^2 として、下記一般式(L1)～(L3)で示される基を例示できる。

【0020】

【化17】



【0021】

ここで、鎖線は結合手を示す（以下、同様）。式中 R^{L01} 、 R^{L02} 、 R^{L03} は互いに独立に炭素数1～20の鎖状又は脂環構造を有する一価の炭化水素基を示し、エーテル結合、エステル結合、スルフィド結合を含んでもよいし、これらの水素原子の一部が、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボニル基、アシルオキシ基、シアノ基等に置換されていてもよい。 R^{L01} と R^{L02} 、 R^{L01} と R^{L03} 、 R^{L02} と R^{L03} とはそれぞれ結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{L01} 、 R^{L02} 、 R^{L03} はそれぞれ炭素数1～20、好ましくは1～15の鎖状又は脂環構造を有する二価の炭化水素基を示し、エーテル結合、エステル結合、スルフィド結合を含んでもよいし、これらの水素原子の一部が、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボニル基、アシルオキシ基、シアノ基等に置換されていてもよい。

【0022】

R^{L04} 、 R^{L05} 、 R^{L06} は水素原子又は炭素数1～20、好ましくは1～15の鎖状又は脂環構造を有する一価の炭化水素基を示し、エーテル結合、エステル結合、スルフィド結合を含んでもよいし、これらの水素原子の一部が、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボニル基、アシルオキシ基、シアノ基等に置換されていてもよい。 R^{L04} と R^{L05} 、 R^{L04} と R^{L06} 、 R^{L05} と R^{L06} とはそれぞれ結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{L04} 、 R^{L05} 、 R^{L06} はそれぞれ炭素数1～20、好ましくは1～15の鎖状又は脂環構造を有する二価の炭化水素基を示し、エーテル結合、エステル結合、スルフィド結合を含んでもよいし、これらの水素原子の一部が、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基

、カルボニル基、アシルオキシ基、シアノ基等に置換されていてもよい。

【0023】

R^{L07}は上記一般式(L1)又は(L2)で示される基を示す。Wは炭素数1～20、好ましくは1～15の鎖状又は脂環構造を有する二価の炭化水素基を示し、エーテル結合、エステル結合、スルフィド結合を含んでいてもよいし、これらの水素原子の一部が、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボニル基、アシルオキシ基、シアノ基等に置換されていてもよい。

【0024】

具体的には、t-ブチル基、t-アミル基、3-メチル-3-ペンチル基、3-エチル-3-ペンチル基、2,3-ジメチル-2-ブチル基、2-シクロプロピル-2-プロピル基、2-シクロプロピル-2-ブチル基、3-シクロプロピル-3-ペンチル基、2-シクロブチル-2-プロピル基、2-シクロブチル-2-ブチル基、3-シクロブチル-3-ペンチル基、2-シクロペンチル-2-プロピル基、2-シクロペンチル-2-ブチル基、3-シクロペンチル-3-ペンチル基、2-シクロヘキシル-2-プロピル基、2-シクロヘキシル-2-ブチル基、3-シクロヘキシル-3-ペンチル基、2-(1-アダマンチル)-2-プロピル基、2-(1-アダマンチル)-2-ブチル基、3-(1-アダマンチル)-3-ペンチル基、2-(2-アダマンチル)-2-プロピル基、2-(2-アダマンチル)-2-ブチル基、3-(2-アダマンチル)-3-ペンチル基、2-(ビスクロ[3.3.1]ノナン-9-イル)-2-プロピル基、2-(ビスクロ[3.3.1]ノナン-9-イル)-2-ブチル基、3-(ビスクロ[3.3.1]ノナン-9-イル)-3-ペンチル基、2-(2-ノルボルニル)-2-プロピル基、2-(2-ノルボルニル)-2-ブチル基、3-(2-ノルボルニル)-3-ペンチル基、2-(9-オキサー-2-ノルボルニル)-2-プロピル基、2-(9-オキサー-2-ノルボルニル)-2-ブチル基、3-(9-オキサー-2-ノルボルニル)-3-ペンチル基、2-フェニル-2-プロピル基、2-フェニル-2-ブチル基、3-フェニル-3-ペンチル基、1,1-ジフェニルエチル基、1,1-ジフェニルプロピル基、1,1-ジフェニルブチル基、2-(1-ナフチル)-2-プロピル基、2-(1-ナフチル)-2-ブチ

ル基、3-(1-ナフチル)-3-ペンチル基、2-(2-ナフチル)-2-プロピル基、2-(2-ナフチル)-2-ブチル基、3-(2-ナフチル)-3-ペンチル基、2-(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3-イル)-2-プロピル基、2-(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3-イル)-2-ブチル基、3-(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3-イル)-3-ペンチル基、2-(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4-イル)-2-プロピル基、2-(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4-イル)-2-ブチル基、3-(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4-イル)-3-ペンチル基、2-(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル)-2-プロピル基、2-(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル)-2-ブチル基、3-(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル)-3-ペンチル基、2-(テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン-3-イル)-2-プロピル基、2-(テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン-3-イル)-2-ブチル基、3-(テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン-3-イル)-3-ペンチル基、1-メチルシクロプロピル基、1-エチルシクロプロピル基、1-プロピルシクロプロピル基、1-イソプロピルシクロプロピル基、1-ブチルシクロプロピル基、1-(s-ブチル)シクロプロピル基、1-(t-ブチル)シクロプロピル基、1-ペンチルシクロプロピル基、1-ヘキシルシクロプロピル基、1-フェニルシクロプロピル基、1-ベンジルシクロプロピル基、1-(1-ナフチル)シクロプロピル基、1-(2-ナフチル)シクロプロピル基、1-メチルシクロブチル基、1-エチルシクロブチル基、1-プロピルシクロブチル基、1-イソプロピルシクロブチル基、1-ブチルシクロブチル基、1-(s-ブチル)シクロブチル基、1-(t-ブチル)シクロブチル基、1-ペンチルシクロブチル基、1-ヘキシルシクロブチル基、1-フェニルシクロブチル基、1-ベンジルシクロブチル基、1-(1-ナフチル)シクロブチル基、1-(2-ナフチル)シクロブチル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-プロピルシクロペンチル基、1-イソプロピルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-(s-ブチル)シクロペンチル基、1-(t-ブチル)シクロペ

ンチル基、1-ペンチルシクロペンチル基、1-ヘキシルシクロペンチル基、1-フェニルシクロペンチル基、1-ベンジルシクロペンチル基、1-(1-ナフチル)シクロペンチル基、1-(2-ナフチル)シクロペンチル基、1-メチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-プロピル-2-シクロペンテニル基、1-イソプロピル-2-シクロペンテニル基、1-ブチル-2-シクロペンテニル基、1-(s-ブチル)-2-シクロペンテニル基、1-(t-ブチル)-2-シクロペンテニル基、1-ペンチル-2-シクロペンテニル基、1-ヘキシル-2-シクロペンテニル基、1-フェニル-2-シクロペンテニル基、1-ベンジル-2-シクロペンテニル基、1-(1-ナフチル)-2-シクロペンテニル基、1-(2-ナフチル)-2-シクロペンテニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-プロピルシクロヘキシル基、1-イソプロピルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-(s-ブチル)シクロヘキシル基、1-(t-ブチル)シクロヘキシル基、1-ペンチルシクロヘキシル基、1-ヘキシルシクロヘキシル基、1-フェニルシクロヘキシル基、1-ベンジルシクロヘキシル基、1-(1-ナフチル)シクロヘキシル基、1-(2-ナフチル)シクロヘキシル基、1-メチル-2-シクロヘキセニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、1-プロピル-2-シクロヘキセニル基、1-イソプロピル-2-シクロヘキセニル基、1-ブチル-2-シクロヘキセニル基、1-(s-ブチル)-2-シクロヘキセニル基、1-(t-ブチル)-2-シクロヘキセニル基、1-ペンチル-2-シクロヘキセニル基、1-ヘキシル-2-シクロヘキセニル基、1-フェニル-2-シクロヘキセニル基、1-ベンジル-2-シクロヘキセニル基、1-(1-ナフチル)-2-シクロヘキセニル基、1-(2-ナフチル)-2-シクロヘキセニル基、9-メチルビスシクロ[3.3.1]ノナン-9-イル基、9-エチルビスシクロ[3.3.1]ノナン-9-イル基、2-exo-メチル-2-ノルボルニル基、2-exo-エチル-2-ノルボルニル基、2-exo-プロピル-2-ノルボルニル基、2-exo-イソプロピル-2-ノルボルニル基、2-exo-ブチル-2-ノルボルニル基、2-exo-(s-ブチル)-2-ノルボルニル基、2-exo-(t-ブチル)-2-ノルボルニル基、2-exo-ペンチ

ルー2-ノルボルニル基、2-exo-ヘキシル-2-ノルボルニル基、2-exo-フェニル-2-ノルボルニル基、2-exo-ベンジル-2-ノルボルニル基、2-exo-(1-ナフチル)-2-ノルボルニル基、2-exo-(2-ナフチル)-2-ノルボルニル基、2-endo-メチル-2-ノルボルニル基、2-endo-エチル-2-ノルボルニル基、2-endo-プロピル-2-ノルボルニル基、2-endo-イソプロピル-2-ノルボルニル基、2-endo-ブチル-2-ノルボルニル基、2-endo-(s-ブチル)-2-ノルボルニル基、2-endo-(t-ブチル)-2-ノルボルニル基、2-endo-ペンチル-2-ノルボルニル基、2-endo-ヘキシル-2-ノルボルニル基、2-endo-フェニル-2-ノルボルニル基、2-endo-ベンジル-2-ノルボルニル基、2-endo-(1-ナフチル)-2-ノルボルニル基、2-endo-(2-ナフチル)-2-ノルボルニル基、8-exo-メチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-exo-エチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-exo-プロピルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-exo-イソプロピルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-exo-ブチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-exo-(s-ブチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-exo-(t-ブチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-exo-ペンチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-exo-ヘキシルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-exo-フェニルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-exo-ベンジルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-exo-(1-ナフチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-exo-(2-ナフチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-endo-メチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-endo-エチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-endo-プロピルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-endo-イソプロピルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デ

カン-8-イル基、8-endo-ブチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デ
 カン-8-イル基、8-endo-(s-ブチル)トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル基、8-endo-(t-ブチル)トリシクロ [5. 2.
 . 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル基、8-endo-ペンチルトリシクロ [5.
 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル基、8-endo-ヘキシルトリシクロ [5.
 . 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル基、8-endo-フェニルトリシクロ [5.
 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル基、8-endo-ベンジルトリシクロ
 [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル基、8-endo-(1-ナフチル)
 トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル基、8-endo-(2-
 ナフチル)トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル基、3-exo-
 -メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン-3-イル基、
 3-exo-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン-3-
 イル基、3-exo-プロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]
 ドデカン-3-イル基、3-exo-イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0.
 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン-3-イル基、3-exo-ブチルテトラシクロ [4
 . 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン-3-イル基、3-exo-(s-ブチル)
)テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン-3-イル基、3-e
 xo-(t-ブチル)テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン-
 3-イル基、3-exo-ペンチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}
] ドデカン-3-イル基、3-exo-ヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]
 ドデカン-3-イル基、3-exo-フェニルテトラシクロ [4
 . 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン-3-イル基、3-exo-ベンジルテト
 ラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン-3-イル基、3-exo-
 (1-ナフチル)テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン-3-
 イル基、3-exo-(2-ナフチル)テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1<sup>7
 ,10</sup>] ドデカン-3-イル基、3-endo-メチルテトラシクロ [4. 4. 0
 . 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン-3-イル基、3-endo-エチルテトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン-3-イル基、3-endo-プロピ
 ルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン-3-イル基、3-e

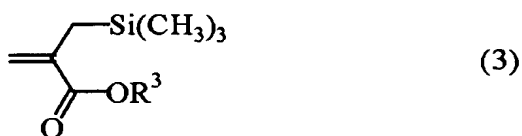
ndo-イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカン-3-イル基、3-endo-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカン-3-イル基、3-endo-(s-ブチル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカン-3-イル基、3-endo-(t-ブチル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカン-3-イル基、3-endo-ペンチルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカン-3-イル基、3-endo-ヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカン-3-イル基、3-endo-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカン-3-イル基、3-endo-ベンジルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカン-3-イル基、3-endo-(1-ナフチル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカン-3-イル基、3-endo-(2-ナフチル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカン-3-イル基、1-シクロプロピルシクロペンチル基、1-シクロブチルシクロペンチル基、1-シクロペンチルシクロペンチル基、1-シクロヘキシルシクロペンチル基、1-(2-ノルボルニル) シクロペンチル基、1-(2-テトラヒドロフラニル) シクロペンチル基、1-(9-オキサ-2-ノルボルニル) シクロペンチル基、1-(テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカン-3-イル) シクロペンチル基、1-シクロプロピルシクロヘキシル基、1-シクロブチルシクロヘキシル基、1-シクロペンチルシクロヘキシル基、1-シクロヘキシルシクロヘキシル基、1-(2-ノルボルニル) シクロヘキシル基、1-(2-テトラヒドロフラニル) シクロヘキシル基、1-(9-オキサ-2-ノルボルニル) シクロヘキシル基、1-(テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカン-3-イル) シクロヘキシル基、1-エトキシエチル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基などを好ましく例示できる。

【0025】

本発明のケイ素含有重合性化合物の一態様として、レジスト中で現像液親和性・溶解性、基板密着性等の諸特性を付与し、レジスト特性を調整する単位として機能する極性基 R^3 を有する第3のケイ素含有重合性エステル誘導体(3)を挙げることができる。

【0026】

【化18】



【0027】

式中、 R^3 は炭素数2～30の水酸基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合などの酸素官能基を含む一価の有機基を表す。極性基 R^3 の例として、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、又は、アルコキシカルボニル基で置換された炭素数2～30の直鎖状、分岐状、又は環状炭化水素基や、炭素数3～15のラクトン構造を有する一価の炭化水素基が挙げられる。具体的には、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ヒドロキシペンチル基、ヒドロキシヘキシル基、ヒドロキシシクロヘキシル基、ヒドロキシノルボルニル基、ヒドロキシトリシクロデカニル基、ヒドロキシテトラヒドロデカニル基、ヒドロシアダマンチル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、(5-ヒドロキシノルボルナン-2-イル)メチル基、3-ヒドロキシ-2,3-ジメチル-2-ブチル基、メトキシメチル基、2-メトキシエチル基、エトキシメチル基、フルフリル基、テトラヒドロフルフリル基、メトキシメチルアダマンチル基、(1,3-ジオキサラン-4-イル)メチル基、1,3-ジオキサナン-5-イル基、グリシジル基、2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、(5,6-ジヒドロキシノルボルナン-2-イル)メチル基、(5-ホルミルオキシノルボルナン-2-イル)メチル基、(6-ホルミルオキシノルボルナン-2-イル)メチル基、(7-オキサノルボルナン-2-イル)メチル基、(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサラン-4-イル)メチル基、アセトニル基、3-オキシシクロヘキシル基、4-オキシシクロヘキシル基、1-メチル-4-オキシシクロヘキシル基、カルボキシルメチル基、メトキシカルボニルメチル基、1-カルボキシル-2-プロピル基、4-カルボキシルシクロヘキシル基、4-カルボキシ-3-メチルシクロヘキシル基、4-メトキシカルボニルシクロヘキシル基、4-エトキシカルボニルシクロヘキシル基、4-メトキシカルボニル-3-メチルシクロ

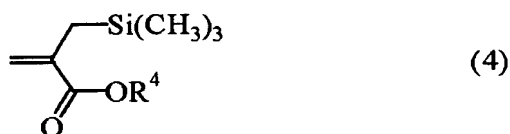
ヘキシル基、(1-エチルシクロペンチル)オキシカルボニルメチル基、5-(1-エチルシクロペンチル)オキシカルボニルノルボルナン-2-イル基、1-(エトキシカルボニルメチル)シクロヘキシル基、1-(エトキシカルボニル)エチル基、5-カルボキシル-2-メチルビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル基、5-カルボキシルビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル基、5-カルボキシルノルボルナン-2-イル基、2-アセトキシエチル基、2-ホルミルオキシエチル基、2,3-ジアセトキシプロピル基、アセトキシアダマンチル基、2,3-ホルミルオキシプロピル基、(5,6-ジホルミルオキシノルボルナン-2-イル)メチル基、2-オキソオキシラン-3-イル基、4,4-ジメチル-2-オキソオキシラン-3-イル基、5-メチル-2-オキソオキシラン-5-イル基、2-オキソオキシラン-4-イル基、4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン-2-イル基、9-メトキシカルボニル-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン-2-イル基、4,8-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン-2-イル基、9-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン-2-イル基、スピロ[ノルボルナン-2,3'-テトラヒドロフラン-2-オン]-5-イル基、スピロ[ノルボルナン-2,3'-テトラヒドロフラン-2-オン]-6-イル基、5,5-テトラメチレン-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3-オン-8-イル基、5,5-テトラメチレン-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3-オン-9-イル基、4-メチルオキサン-2-オン-4-イル基、4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3-オン-8-イル基、4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3-オン-9-イル基、4-オキサトリシクロ[5.2.2.0^{2,6}]ウンデカン-3-オン-8-イル基、4-オキサトリシクロ[5.2.2.0^{2,6}]ウンデカン-3-オン-9-イル基、4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン-9-イルメチル基、(2-オキソ-1,3-ジオキシラン-4-イル)メチル基、2-メトキシカルボニルオキシエチル基などを好ましく例示できる。

【0028】

本発明のケイ素含有重合性化合物の一態様として、レジスト中でケイ素含有率を高める単位として機能する第4のケイ素含有基 R^4 を有する第4のケイ素含有重合性エステル誘導体(4)を挙げることができる。

【0029】

【化19】



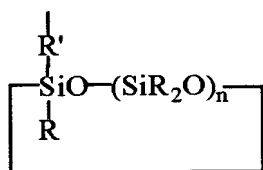
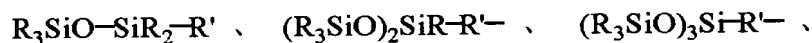
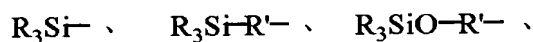
【0030】

式中、 R^4 は少なくとも1個、好ましくは1~10個、更に好ましくは1~8個のケイ素原子を含む炭素数3~30の一価の有機基を表す。

このような R^4 のケイ素原子含有有機基としては、下記のもの挙げられる。

【0031】

【化20】



(上記式中、Rは炭素数1~20のアルキル基、6~20のアリール基であり、メチル基、エチル基、フェニル基等が好ましい。R'は炭素数1~10、特に1~5のアルキレン基を示す。nは2以上であり、好ましくはケイ素原子数を上記値とする数である。)

【0032】

ケイ素含有基 R^4 は、酸脱離性を持つものと持たないものどちらもよく、具体的には、トリメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基、トリメチルシリルオキシジメチルシリルメチル基、1-(トリメチルシリル)エチル基、1-(トリメチルシリルオキシジメチルシリル)エチル基、2-(トリメチルシリル)エチ

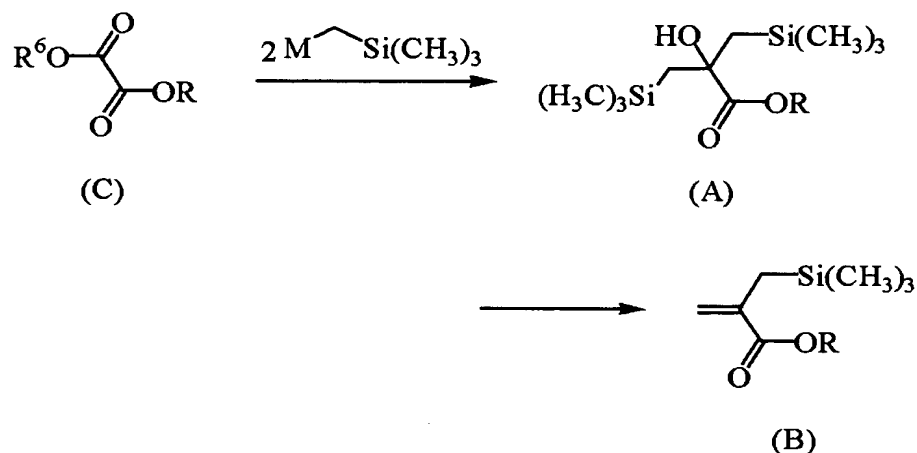
ル基、2-（トリメチルシリルオキシジメチルシリル）エチル基、2-〔ビス（トリメチルシリルオキシ）メチルシリル〕エチル基、2-〔トリス（トリメチルシリルオキシ）シリル〕エチル基、2-〔トリス（トリメチルシリル）シリル〕エチル基、2-（トリメチルシリル）プロピル基、2-（トリメチルシリルオキシジメチルシリル）プロピル基、3-（トリメチルシリル）プロピル基、3-（トリメチルシリルオキシジメチルシリル）プロピル基、3-〔ビス（トリメチルシリルオキシ）メチルシリル〕プロピル基、3-〔トリス（トリメチルシリルオキシ）シリル〕プロピル基、3-〔トリス（トリメチルシリル）シリル〕プロピル基、3-〔1, 1, 3, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン-1-イル〕プロピル基、〔1, 3, 3, 5, 5-ペンタメチルシクロトリシロキサン-1-イル〕プロピル基、1-トリメチルシリル-2-プロピル基、1-（トリメチルシリルジメチルシリル）-2-プロピル基、1-〔ビス（トリメチルシリルオキシ）メチルシリル〕-2-プロピル基、1-〔トリス（トリメチルシリルオキシ）シリル〕-2-プロピル基、1-〔トリス（トリメチルシリル）シリル〕-2-プロピル基、1, 3-ビス（トリメチルシリル）-2-プロピル基、2-メチル-1-トリメチルシリル-2-プロピル基、1-（トリメチルシリルメチル）シクロペンチル基、1-（トリメチルシリルメチル）シクロヘキシル基、及び、これらの構造中のケイ素原子上のメチル置換基が他の基、例えば、水素原子、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基などに置換されたものを挙げることができる。

【0033】

上記式（1）（及び式（2）～（4））の化合物〔即ち、下記式（B）の化合物〕は、シュウ酸エステルとトリメチルシリルメチル-金属化合物とを反応させてβ-ヒドロキシシリル化合物を得た後、このβ-ヒドロキシシリル化合物をピーターソン型脱離反応に供することによって製造することができる。式（B）のケイ素含有重合性化合物の製造方法につき更に詳述すると、第一工程はシュウ酸ジエステルと2等量のトリメチルシリルメチル-金属化合物との反応で、これによりβ-ヒドロキシシリル化合物（A）が収率よく得られる。

【0034】

【化 2 1】



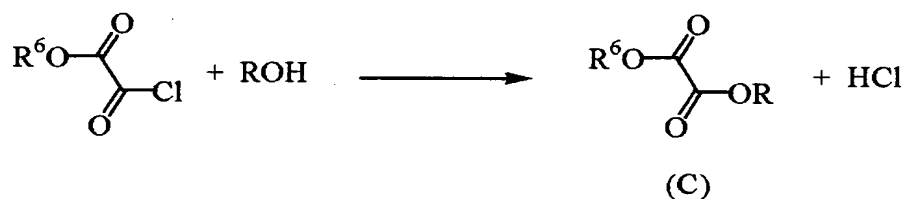
(式中、Rは上記R¹、R²、R³又はR⁴と同様。R⁶はRと同一でも異なってもよいアルキル基を表す。MはLi又はMgXであり、Xはハロゲン原子を表す。)

【0035】

原料のシュウ酸ジエステルとしては、RとR⁶が同一なもの(対称エステル)を用いてもよいし、異なっていて(非対称エステル)もよい。対称エステルの場合は、いずれのカルボニル基で反応が起こっても同一の生成物を与えるので好ましい。商業的に容易に入手可能な対称エステルの例としては、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、シュウ酸ジ-t-ブチル、シュウ酸ジフェニルなどがあり、商業的に入手できない場合は、塩化オキザリルとアルコール(ROH)から調製して用いることができる。非対称エステルは、例えば、クロログリオキシル酸エステルとROHとの反応でRとR⁶が異なるシュウ酸ジエステルを調製することができる。

【0036】

【化 2 2】



【0037】

ここで用いられるクロログリオキシル酸エステルとしては、クロログリオキシル酸メチル、クロログリオキシル酸エチルが安価に入手できるので好ましい。非対称エステルは、ROHが高価であったりする場合には有利になり得るし、Rが三級アルキル基であり、かつ、R⁶がメチル基やエチル基である場合、十分な選択性（シュウ酸エステル（C）の二つのカルボニル基の区別）で一級エステル側で反応した生成物（A）を与える。

【0038】

トリメチルシリルメチル-金属化合物としては、トリメチルシリルメチルリチウム、トリメチルシリルメチルマグネシウムクロリド、トリメチルシリルメチルマグネシウムブロミドが入手容易な原料から常法によって調製できるので好ましい。また、塩化セリウム（III）などの金属塩類を共存させることもできる。

【0039】

溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテルなどのエーテル系溶媒を単独で、又は、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメンなどの炭化水素系溶媒を混合して用いることができる。

【0040】

反応温度は、反応基質の構造により異なるが、-78℃から溶媒の還流温度まで、特に-20℃から室温が反応の進行の速さ、反応の選択性、工業的实施のしやすさなどから好ましい。

【0041】

反応時間はガスクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィーなどの手段で反応の進行・完結を確認するのがよいが、通常30分から18時間が好ましい。

【0042】

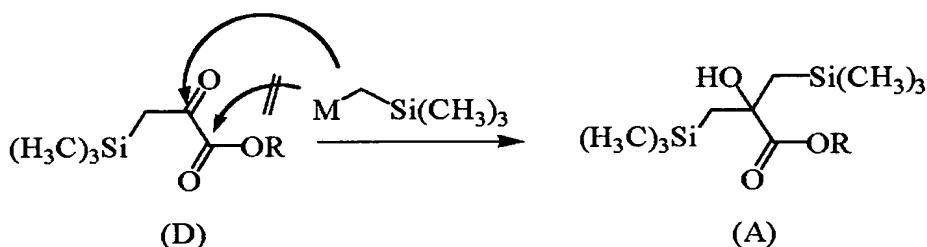
トリメチルシリルメチル-金属化合物溶液とシュウ酸ジアルキルとを反応させる場合、その混合の方法はトリメチルシリルメチル金属化合物溶液中にシュウ酸ジアルキル溶液を滴下してもよいし、逆にシュウ酸ジアルキル溶液中にトリメチルシリルメチル金属化合物を滴下してもよい。いずれの場合にも反応は高い選択性で目的物を得ることができる。

【0043】

ここでいう選択性とは、まず一分子のトリメチルシリルメチルー金属化合物とシュウ酸ジアルキルとの反応でできると考えられる二つのカルボニル基を有するケトエステル中間体 (D) に対する二分子目のトリメチルシリルメチルー金属化合物の求核付加が、エステルカルボニル基への攻撃に対し、ケトカルボニル基へのそれを優先して起こすことができるということである。

【0044】

【化23】



【0045】

また、中間体 (D) には、シリル基とカルボニル基ではさまれた酸性の高いメチレンが存在するが、このメチレンから有機金属試薬の塩基性によってプロトンの引き抜きが起こるとエノレートが生じ、後処理によりケトン (C) が再生することになる。条件の選択により、このエノール化反応よりも目的のカルボニルへの求核付加反応を優先させることができる。

【0046】

これらの二つの要因、即ち、中間体 (D) の二つのカルボニル基の区別とエノール化を起こさずに求核付加反応を進行させ得ることから高い収率が実現できると考えられる。

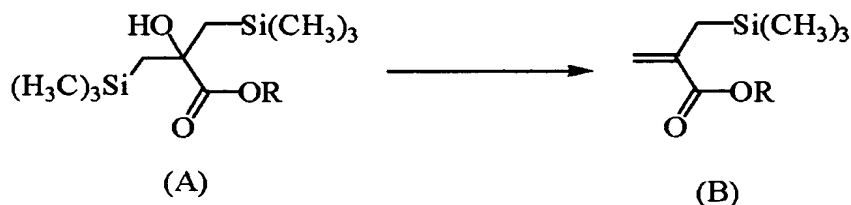
【0047】

次に、第二工程は、得られた中間体 (A) の目的物 (B) への変換である。 β -ヒドロキシシリル化合物からの β -脱離によるアルケンの生成は、ピーターソン反応 (Peterson Reaction 又は Peterson olefination) として知られ、それらの種々の条件を適用することができる。中間体 (A) は単離してもよいし、第一工程の求核剤付加体から直接脱離させても

よい。

【0048】

【化24】



【0049】

例えば、第一工程の求核剤付加生成物、即ち、生じたりチウム又はマグネシウムアルコキシドを、室温から用いた溶媒の沸点温度までの範囲で加熱することで脱離を進行させてもよいし、塩化アセチルや塩化チオニルと処理してもよい。一方、単離した(A)を加熱処理したり、酸や塩基と反応させてもよい。

【0050】

用いる酸の例として、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、安息香酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの有機酸類、又は、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸などの無機酸類、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硫酸アンモニウムなどの酸性塩類を挙げることができる。

【0051】

用いる塩基の例としては、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン(DBN)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)などの有機塩基類、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の水素化物類、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウムなどの水酸化物類、ナトリウムメトキシド、リチウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、リチウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムt-ブトキシド、カリウムt-ブトキシドなどのアルコキシド類、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウムなどの塩基性塩類を挙げること

ができる。

【 0 0 5 2 】

反応条件は用いる反応基質や試薬によって種々異なる（例えば、目的物中の R が三級アルキル基である場合は、R が脱離しないように酸性の条件を避けるべきである）が、好ましい例として、第一工程の求核剤付加生成物のアルコキシドに対する塩化アセチル又は塩化チオニル処理、トルエン又はテトラヒドロフラン中カリウム t -ブトキシド処理、酢酸中酢酸ナトリウム処理、トルエン中触媒量の p -トルエンスルホン酸存在下での加熱、無溶媒で DBU 処理、酢酸水溶液と加熱処理、水酸化ナトリウム水とテトラヒドロフランの二層系反応などを挙げるることができる。

【 0 0 5 3 】

反応温度は用いる反応基質や試薬によって種々異なるが、室温から溶媒の沸点温度までの加熱下での反応が好ましい。

【 0 0 5 4 】

反応時間はガスクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィーなどの手段で反応の進行・完結を確認するのがよいが、通常 3 0 分から 1 8 時間が好ましい。

【 0 0 5 5 】

このようにして得られたケイ素含有重合性エステル化合物（例えば、R = アルキル基）は、加水分解（あるいは脱離反応）によってカルボン酸（R = H）に変換可能である。また、エステルやカルボン酸から別の置換基 R を持つエステルを合成することができる。このエステル合成は、カルボン酸とアルコールとの酸触媒エステル化反応、対応する酸塩化物の塩基条件下でのアルコールとの反応、エステルとアルコールから別のエステルへのエステル交換反応など種々の公知の変換反応を適用して、各種エステル誘導体に導くことができる。

【 0 0 5 6 】

本発明のケイ素含有重合性化合物は、他の重合性化合物と共重合させることができる。共重合させる他の重合性化合物の例としては、（5）及び（6）を挙げるることができる。

【 0 0 5 7 】

【化 25】



式中、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 は、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルメチル基、シアノ基、フッ素置換アルキル基、又はケイ素原子を含む炭素数4～30の一価の有機基を示し、互いに同じでも異なってもよく、二つが結合して環を形成してもよい。 Z は酸素原子又は NR^5 を表す。 R^5 は水素原子、水酸基、又はアルキル基を表す。

【0058】

この場合、 $Y^1 \sim Y^4$ のアルキル基としては、炭素数1～20、特に1～5のものが挙げられる。アリール基としては、フェニル基等の炭素数6～20、特に6～10のものが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子が好ましい。アルコキシカルボニル基としては、炭素数2～20、特に2～10のものが好ましい。アルコキシカルボニルメチル基としては、炭素数3～21、特に3～11のものが好ましい。ケイ素原子含有有機基としては、 R^4 で例示したものと同様のものが挙げられる。また、 R^5 のアルキル基としては、炭素数1～10、特に1～5のものが挙げられる。

【0059】

重合性化合物(5)の好ましい例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、メチレンマロン酸、 α -トリフルオロメチルアクリル酸などのカルボン酸類及びこれらのエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類、スチレン、 α -メチルスチレン、インデンなどの芳香族類、ビニルシラン、アリルシランなどの重合性置換基を含むシラン類を挙げることができる。

【0060】

重合性化合物（６）の好ましい例としては、無水マレイン酸、マレイミド、N-ヒドロキシマレイミド、N-アルキルマレイミドなどを挙げることができる。

【 0 0 6 1 】

本発明の高分子化合物を製造する場合、一般的には適宜ケイ素含有重合性化合物（１）、（２）、（３）、（４）と上記重合性化合物（５）、（６）から選択した重合性化合物と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合によっては加熱あるいは冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤（あるいは触媒）の種類、開始の方法（光、熱、放射線、プラズマなど）、重合条件（温度、圧力、濃度、溶媒、添加物）などによっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、２，２'-アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル開始剤によって重合が開始されるラジカル共重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合（アニオン重合）などが一般的である。これらの重合は、その常法に従って行うことができる。

【 0 0 6 2 】

本発明の高分子化合物は、レジスト材料のベース樹脂として有効であり、本発明は、この高分子化合物を含有するレジスト材料を提供する。

【 0 0 6 3 】

本発明のレジスト材料には、有機溶剤、酸発生剤、溶解阻止剤、塩基性化合物、必要に応じてその他の成分を含有することができる。

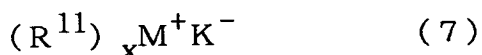
【 0 0 6 4 】

ここで、本発明で使用される有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノンなどのケトン類、３-メトキシブタノール、３-メチル-３-メトキシブタノール、１-メトキシ-２-プロパノール、１-エトキシ-２-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモ

ノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0065】

本発明で使用される酸発生剤としては、下記一般式(7)のオニウム塩、式(8)のジアゾメタン誘導体、式(9)のグリオキシム誘導体、 β -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられる。



(但し、 R^{11} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、 M^+ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、 x は2又は3である。)

【0066】

R^{11} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキソシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 K^- の非求核性対向イオ

ンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0067】

【化26】



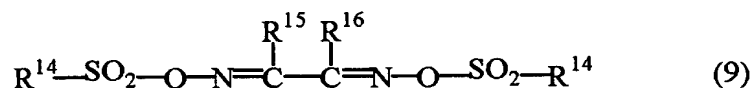
(但し、 R^{12} 、 R^{13} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。)

【0068】

R^{12} 、 R^{13} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0069】

【化 27】



(但し、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。また、 R^{15} 、 R^{16} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{15} 、 R^{16} はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

【0070】

R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{12} 、 R^{13} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{15} 、 R^{16} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0071】

具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオ

ロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、トリフルオロロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス（ベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（キシレンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロペンチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソアミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（tert-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導體、ビス-o-（p-トルエンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-（p-トルエンスルホニル）- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-（p-トルエンスルホニル）- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-（p-トルエンスルホニル）-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-（p-トルエンスルホニル）-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-（n-ブタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-（n-ブタンスルホニル）- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-（n-ブタンスルホニル）- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-（n-ブタンスルホニル）-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-（n-ブタンスルホニル）-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-（メタンスルホニル）- α -ジメチ

ルグリオキシム、ビス-*o-o*-(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチル
 グリオキシム、ビス-*o-o*-(1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -
 ジメチルグリオキシム、ビス-*o-o*-(*tert*-ブタンスルホニル)- α -ジ
 メチルグリオキシム、ビス-*o-o*-(パーフルオロオクタンスルホニル)- α -ジ
 メチルグリオキシム、ビス-*o-o*-(シクロヘキサンスルホニル)- α -ジメチル
 グリオキシム、ビス-*o-o*-(ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム
 、ビス-*o-o*-(*p*-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム
 、ビス-*o-o*-(*p-tert*-ブチルベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリ
 オキシム、ビス-*o-o*-(キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビ
 ス-*o-o*-(カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシ
 ム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(*p*-トルエンスルホニル)プ
 ロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(*p*-トルエンスルホニル)プロパ
 ン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジス
 ルホン等のジスルホン誘導体、*p*-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジ
 ル、*p*-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスル
 ホネート誘導体、1, 2, 3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1
 , 2, 3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2,
 3-トリス(*p*-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル
 誘導体、フタルイミド-イル-トリフレート、フタルイミド-イル-トシレート
 、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-トリフレート、5-
 ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-トシレート、5-ノルボル
 ネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-*n*-ブチルスルホネート等のイミド
 -イル-スルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸
 トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p-tert*-ブ
 トキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリ
 ス(*p-tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸
 トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p-tert*-ブトキシ
 フェニル)ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス(*p-tert*
 -ブトキシフェニル)スルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホ

ニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス- α - (p-トルエンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (n-ブタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0072】

酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100部(重量部、以下同じ)に対して0.2~15部、特に0.5~8部とすることが好ましく、0.2部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、15部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0073】

本発明で使用する溶解阻止剤としては、平均分子量が100~1,000、好ましくは150~800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を二つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0~100モル%の割合で置換した化合物又は分子内にカルボキシ基を有する化合物の該カルボキシ基の水素原子を上記式(1)で表される珪素含有基により全体として平均10~100モル%の割合で置換した化合物を配合する。

【0074】

なお、フェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。カルボキシ基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でカルボキシ基全体の50モル%以上、好

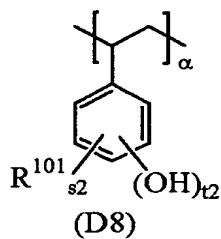
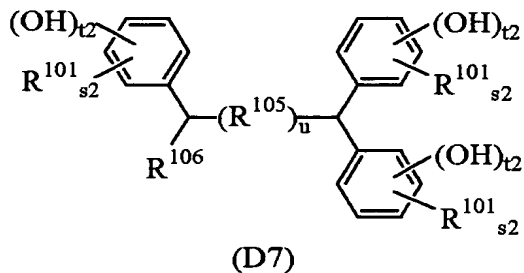
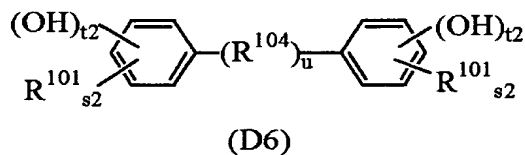
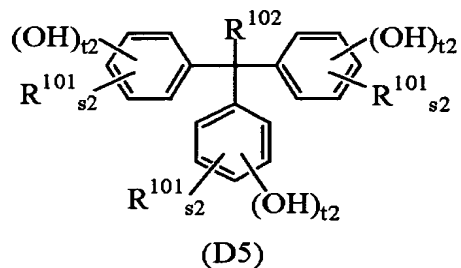
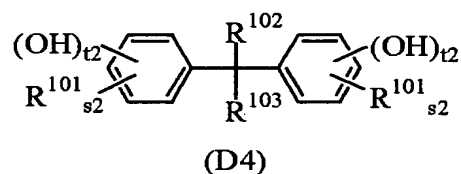
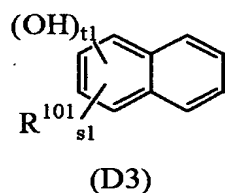
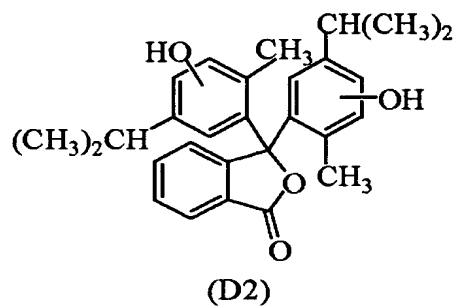
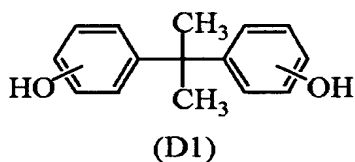
ましくは70モル%以上であり、その上限は100モル%である。

【0075】

この場合、かかるフェノール性水酸基を二つ以上有する化合物又はカルボキシ基を有する化合物としては、下記式(D1)～(D14)で示されるものが好ましい。

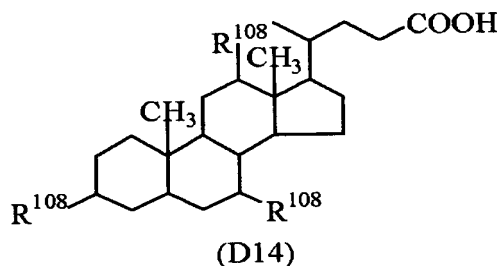
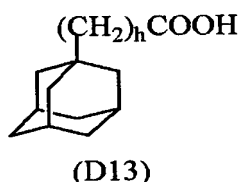
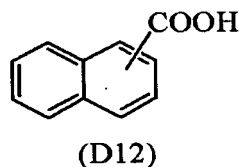
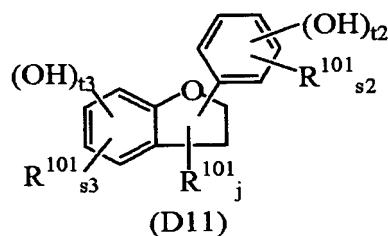
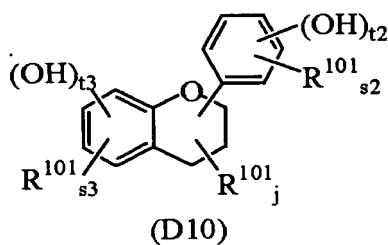
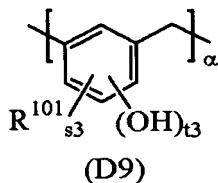
【0076】

【化28】



【0077】

【化29】



【0078】

但し、式中 R^{101} 、 R^{102} はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{103} は水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $-(R^{107})_h$ COOHを示す。 R^{104} は $-(CH_2)_i-$ ($i=2\sim10$)、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{105} は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{106} は水素原子、炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、又はそれぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。 R^{107} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{108} は水素原子又は水酸基を示す。 j は0～5の整数である。 u 、 h は0又は1である。 $s1$ 、 $t1$ 、 $s2$ 、 $t2$ 、 $s3$

、 t_3 はそれぞれ $s_1 + t_1 = 8$ 、 $s_2 + t_2 = 5$ 、 $s_3 + t_3 = 4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも一つの水酸基を有するような数である。 α は式(D8)、(D9)の化合物の分子量を100～1,000とする数である。

【0079】

上記式中 R^{101} 、 R^{102} としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、 R^{103} としては、例えば R^{101} 、 R^{102} と同様なもの、あるいは $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 R^{104} としては、例えばエチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、 R^{105} としては、例えばメチレン基、あるいは R^{104} と同様なもの、 R^{106} としては例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0080】

本発明で使用される塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる（特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載）。

【0081】

このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

【0082】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N*, *N*-ジメチルメチレンジアミン、*N*, *N*-ジメチルエチレンジアミン、*N*, *N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー-*n*-プロピルアミン、トリーイソプロピルアミン、トリー-*n*-ブチルアミン、トリーイソブチルアミン、トリー-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルメチレンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0083】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロピルアニリン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチル

アニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等)、ジフェニル (p-トリル) アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体 (例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等)、オキサゾール誘導体 (例えばオキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体 (例えばチアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体 (例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体 (例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体 (例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体 (例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体 (例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示さ

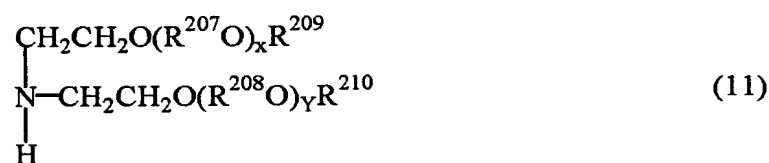
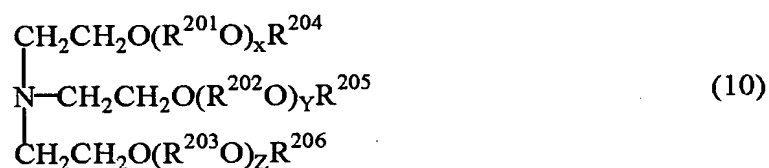
れる。更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等）等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0084】

更に、下記一般式(10)及び(11)で示される塩基性化合物を配合することとできる。

【0085】

【化30】



(式中、 R^{201} 、 R^{202} 、 R^{203} 、 R^{207} 、 R^{208} はそれぞれ独立して直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1～20のアルキレン基、 R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{209} 、 R^{210} は水素原子、炭素数1～20のアルキル基又はアミノ基を示し、 R^{204} と R^{205} 、 R^{205} と R^{206} 、 R^{204} と R^{206} 、 R^{204} と R^{205} と R^{206} 、 R^{209} と R^{210} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。X、Y、Zはそれぞれ0～20の整数を示す。但し、X、Y、Z=0のとき、 R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{209} 、 R^{210} は水素原子を含まない。)

【0086】

ここで、 R^{201} 、 R^{202} 、 R^{203} 、 R^{207} 、 R^{208} のアルキレン基としては、炭素数1～20、好ましくは1～10、更に好ましくは1～8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0087】

また、 R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{209} 、 R^{210} のアルキル基としては、炭素数1～20、好ましくは1～8、更に好ましくは1～6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、

ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0088】

更に、 R^{204} と R^{205} 、 R^{205} と R^{206} 、 R^{204} と R^{206} 、 R^{204} と R^{205} と R^{206} 、 R^{209} と R^{210} が環を形成する場合、その環の炭素数は1～20、より好ましくは1～8、更に好ましくは1～6であり、またこれらの環は炭素数1～6、特に1～4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0089】

X、Y、Zはそれぞれ0～20の整数であり、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～8の整数である。

【0090】

上記(94)、(95)の化合物として具体的には、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メトキシ}エチル]アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサー-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサー-1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサー-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザー-12-クラウン-4、1-アザー-15-クラウン-5、1-アザー-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メチル}エチル]アミン、1-アザー-15-クラウン-5等が好ましい。

【 0 0 9 1 】

なお、上記塩基性化合物は 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができ、その配合量は全ベース樹脂 1 0 0 部に対して 0. 0 1 ~ 2 部、特に 0. 0 1 ~ 1 部が好適である。配合量が 0. 0 1 部より少ないと配合効果がなく、2 部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【 0 0 9 2 】

本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【 0 0 9 3 】

ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」（いずれも大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

【 0 0 9 4 】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板上にスピニング等の手法で膜厚が 0. 1 ~ 1. 0 μ m となるように塗布し、これをホットプレート上で 6 0 ~ 2 0 0 $^{\circ}$ C、1 0 秒 ~ 1 0 分間、好ましくは 8 0 ~ 1 5 0 $^{\circ}$ C、3 0 秒 ~ 5 分間プリバークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、波長 3 0 0 nm 以下の遠紫外線、エキ

シマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量 $1 \sim 200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 程度、好ましくは $10 \sim 100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 程度となるように照射した後、ホットプレート上で $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $10 \text{ 秒} \sim 5 \text{ 分間}$ 、好ましくは $80 \sim 130^\circ\text{C}$ 、 $30 \text{ 秒} \sim 3 \text{ 分間}$ ポストエクスポージャバーク（PEB）する。更に、 $0.1 \sim 5\%$ 、好ましくは $2 \sim 3\%$ 水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、 $10 \text{ 秒} \sim 3 \text{ 分間}$ 、好ましくは $30 \text{ 秒} \sim 2 \text{ 分間}$ 、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも $254 \sim 120 \text{ nm}$ の遠紫外線又はエキシマレーザー、特に 248 nm のKrF、 193 nm のArFなどのエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。

【0095】

【発明の効果】

本発明のケイ素含有重合性化合物は、二層レジスト用のベース樹脂の優れた材料となる。本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、 300 nm 以下の波長における感度、解像性、酸素プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明の高分子化合物及びレジスト材料は、これらの特性より、特に優れた二層レジスト用の材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0096】

【実施例】

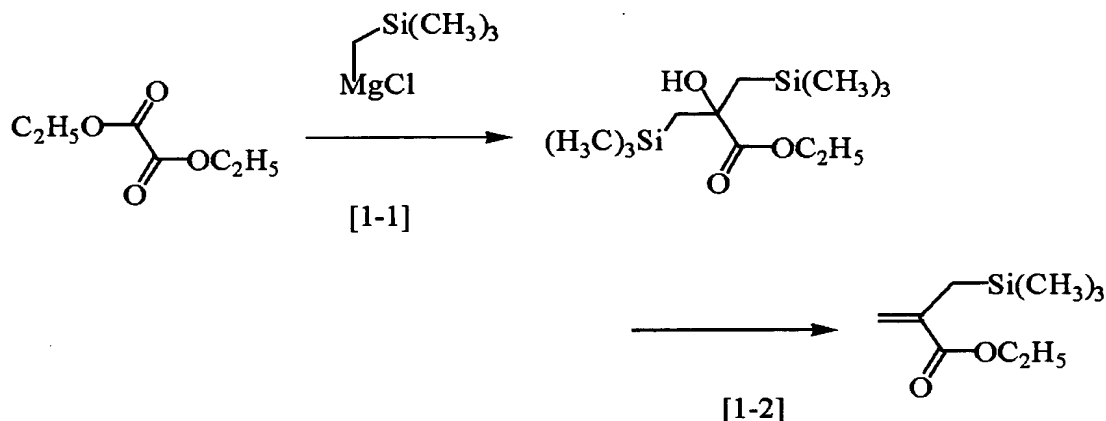
以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

【0097】

下記合成方法に従ってケイ素含有重合性化合物を合成した。

【実施例1】 2-（トリメチルシリルメチル）アクリル酸エチルの合成

【化 3 1】



【0098】

【1-1】 2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリル-2-トリメチルシリルメチルプロピオン酸エチルの合成

窒素雰囲気下、クロロメチルトリメチルシラン 540 g とマグネシウム 107 g とテトラヒドロフラン 2000 ml から調製したグリニャール試薬溶液に、シユウ酸ジエチル 293 g をテトラヒドロフラン 500 ml に溶かした溶液を、氷冷下、ゆっくりと滴下した。室温で 3 時間攪拌した後、塩化アンモニウム水溶液を加えて加水分解し、通常の抽出・洗浄・乾燥・濃縮の後処理操作を行い、2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリル-2-トリメチルシリルメチルプロピオン酸エチル 525 g を得た（粗収率 95 %）。

GC-MS (EI) (m/z)⁺: 45、73、147、203 [(M マイナス トリメチルシリル)⁺]。

【0099】

【1-2】 2-(トリメチルシリルメチル) アクリル酸エチルの合成

（その 1）【1-1】で得られた 2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリル-2-トリメチルシリルメチルプロピオン酸エチル 276 g とギ酸 120 g の混合物を 40℃ で 1 時間攪拌した。水 1000 ml を加え、n-ペンタンで抽出した。通常の洗浄・乾燥・濃縮の後処理操作を行い、得られた粗生成物を減圧蒸留して、目的物の 2-(トリメチルシリルメチル) アクリル酸エチル 182 g（収率 98 %）を得た。

沸点: 54℃ / 200 Pa

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ : -0.01 (s, 9H)、1.28 (3H, t, $J=7.2\text{Hz}$)、1.82 (2H, d, $J=1.1\text{Hz}$)、4.17 (2H, q, $J=7.2\text{Hz}$)、5.28 (1H, dt, $J=1.7$ 、 1.2Hz)、5.96 (1H, d, $J=1.7\text{Hz}$) ppm。

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3) δ : -1.80、14.18、22.15、60.60、121.39、138.63、167.63 ppm。

IR (NaCl) ν_{max} : 1718、1619、1319、1299、1249、1184、1101、852 cm^{-1} 。

【0100】

(その2) [1-1] で得られた2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリル-2-トリメチルシリルメチルプロピオン酸エチル45.8gとp-トルエンスルホン酸一水和物1.0gをトルエン250mlに溶解し、1時間加熱還流させた。冷却後、通常の洗浄・乾燥・濃縮の後処理操作を行い、得られた粗生成物を減圧蒸留して、目的物の2-(トリメチルシリルメチル)アクリル酸エチル18.2g (収率59%)を得た。このもののスペクトル・物性値は上記(その1)のものと完全に一致した。

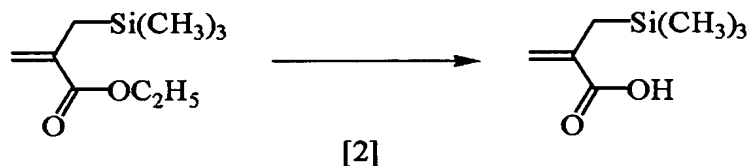
【0101】

(その3) [1-1] で得られた2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリル-2-トリメチルシリルメチルプロピオン酸エチル27.6gと0.5Mナトリウムエチラート-エタノール溶液250mlの混合物を5時間加熱還流した。冷却後、水にあけ、n-ヘキサンで抽出し、通常の洗浄・乾燥・濃縮の後処理操作を行い、得られた粗生成物を減圧蒸留して、目的物の2-(トリメチルシリルメチル)アクリル酸エチル8.93g (収率48%)を得た。このもののスペクトル・物性値は上記(その1)のものと完全に一致した。

【0102】

[実施例2] 2-(トリメチルシリルメチル)アクリル酸の合成

【化 3 2】



【実施例 1】の方法で得られた 2-（トリメチルシリルメチル）アクリル酸エチル 250 g とイソプロピルアルコール 600 g と 25% 水酸化ナトリウム 225 g の混合物を 40℃ で 3 時間攪拌した。水 1000 ml を加え、エバポレーターで濃縮した。濃縮液を 20% 塩酸 260 g にあけ、n-ヘキサンで抽出し、通常の洗浄・乾燥・濃縮の後処理操作を行い、目的物の 2-（トリメチルシリルメチル）アクリル酸 211 g（収率 99%）を得た。

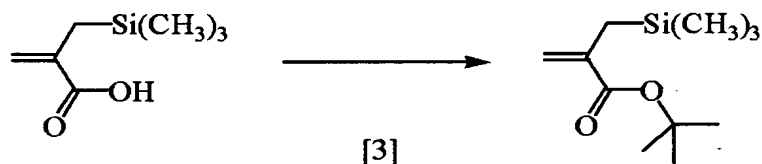
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz、DMSO- d_6) δ : -0.03 (s、9H)、1.77 (2H、d、 $J=1.0$ Hz)、5.32 (1H、dt、 $J=2.1$ 、1.0 Hz)、5.86 (1H、d、 $J=2.1$ Hz)、12.30 (1H、b r. s) ppm。

IR (NaCl) ν_{max} : ~ 2950 (b r.)、1695、1616、1436、1249、1209、854 cm^{-1} 。

【0103】

【実施例 3】 2-（トリメチルシリルメチル）アクリル酸 t-ブチルの合成

【化 3 3】



【実施例 2】の方法で得られた 2-（トリメチルシリルメチル）アクリル酸 15.8 g とジエチルエーテル 200 ml と濃硫酸 0.5 ml の混合物を室温で攪拌しながら、イソブチレンを 10 ml/分の速度で 5 時間バブリングした。反応混合物を飽和炭酸カリウム水溶液で洗った後、減圧濃縮し、続いて減圧蒸留して、目的物の 2-（トリメチルシリルメチル）アクリル酸 t-ブチル 17.5 g（収率 82%）を得た。

沸点: 57℃/400 Pa

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz、 CDCl_3) δ : -0.01 (s、9H)、1.47 (3H、s)、1.78 (2H、d、 $J=1.0\text{Hz}$)、5.21 (1H、dt、 $J=1.8$ 、 1.1Hz)、5.88 (1H、d、 $J=1.9\text{Hz}$) ppm。

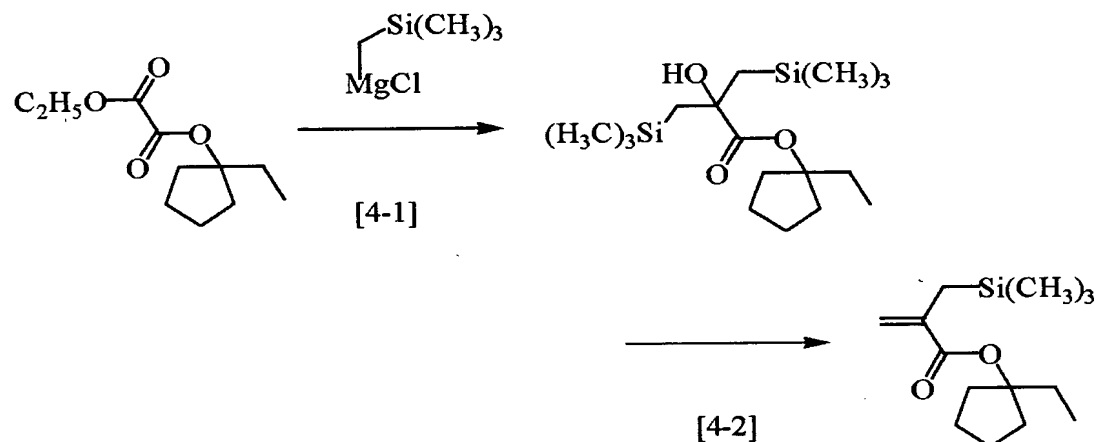
$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz、 CDCl_3) δ : -1.78、22.03、28.00、80.20、120.48、139.98、166.85 ppm。

IR (NaCl) ν_{max} : 1712、1619、1367、1328、1249、1159、850 cm^{-1} 。

【0104】

【実施例4】 2-(トリメチルシリルメチル) アクリル酸 1-エチルシクロペンチルの合成

【化34】



【0105】

【4-1】 2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリル-2-トリメチルシリルメチルプロピオン酸 1-エチルシクロペンチルの合成

窒素雰囲気下、クロロメチルトリメチルシラン100gとマグネシウム20gとジエチルエーテル500mlからグリニャール試薬溶液を調製した。窒素雰囲気下、このグリニャール試薬溶液を、クロログリオキシル酸エチルと1-エチルシクロペンタノールをピリジン中で反応させて調製したシュウ酸エチル(1-エチルシクロペンチル)80gをジエチルエーテル360mlに溶かした溶液に、 -40°C で、ゆっくりと滴下した。この温度で2時間攪拌した後、室温に上げ、

更に8時間撹拌した。塩化アンモニウム水溶液を加えて加水分解し、通常の抽出・洗浄・乾燥・濃縮の後処理操作を行い、粗2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリル-2-トリメチルシリルメチルプロピオン酸1-エチルシクロペンチル 102 gを得た(粗収率79%)。

GC-MS (EI) (m/z)⁺: 73, 97, 147, 203, 329。

【0106】

[4-2] 2-(トリメチルシリルメチル) アクリル酸1-エチルシクロペンチルの合成

(その1) [4-1] で得られた2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリル-2-トリメチルシリルメチルプロピオン酸1-エチルシクロペンチル92 gをテトラヒドロフラン100 mlに溶かした溶液を、窒素雰囲気下、室温で、水素化ナトリウム10.2 gをテトラヒドロフラン400 mlに懸濁した溶液に加えた。反応混合物を加熱還流しながら4時間撹拌した。水にあげ、*n*-ヘキサンで抽出した。通常の洗浄・乾燥・濃縮の後処理操作の後、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、更に減圧蒸留して、目的物の2-(トリメチルシリルメチル) アクリル酸1-エチルシクロペンチル53.0 g (収率78%)を得た。

沸点: 100°C/330 Pa

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: -0.01 (s, 9H), 0.86 (3H, t, J=7.4 Hz), 1.50-1.78 (6H, m), 1.79 (2H, d, J=1.0 Hz), 1.99 (2H, q, J=7.4 Hz), 2.06-2.20 (2H, m), 5.24 (1H, dt, J=1.8, 1.1 Hz), 5.89 (1H, d, J=1.9 Hz) ppm。

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: -1.76, 8.74, 21.87, 24.08, 29.83, 37.08, 93.41, 120.40, 139.79, 166.91 ppm。

IR (NaCl) ν_{max}: 1710, 1618, 1330, 1247, 1168, 1101, 852 cm⁻¹。

【0107】

(その2) [4-1] で得られた 2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリル-2-トリメチルシリルメチルプロピオン酸 1-エチルシクロペンチル 3.45 g とテトラヒドロフラン 40 ml の混合物に室温で攪拌しながら t-ブトキシカリウム 1.2 g を加えた。反応混合物を室温で 16 時間攪拌した後、10% 塩酸にあげ、酢酸エチルで抽出した。通常の洗浄・乾燥・濃縮の後処理操作の後、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製して、目的物の 2-(トリメチルシリルメチル) アクリル酸 1-エチルシクロペンチル 1.05 g (収率 41%) を得た。このもののスペクトル・物性値は上記(その1)のものと完全に一致した。

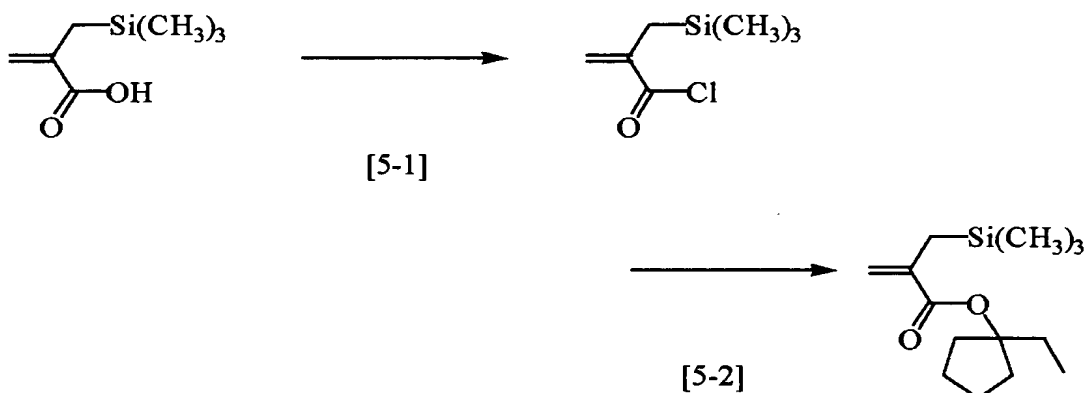
【0108】

(その3) [4-1] で得られた 2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリル-2-トリメチルシリルメチルプロピオン酸 1-エチルシクロペンチル 3.45 g と酢酸 40 ml と酢酸ナトリウム 1.0 g の混合物を 60℃ で 28 時間攪拌した。反応混合物を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液にあげ、酢酸エチルで抽出した。通常の洗浄・乾燥・濃縮の後処理操作の後、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製して、目的物の 2-(トリメチルシリルメチル) アクリル酸 1-エチルシクロペンチル 0.98 g (収率 38%) を得た。このもののスペクトル・物性値は上記(その1)のものと完全に一致した。

【0109】

【実施例 5】 2-(トリメチルシリルメチル) アクリル酸 1-エチルシクロペンチルの合成

【化 35】



【 0 1 1 0 】

〔 5 - 1 〕 塩化 2 - (トリメチルシリルメチル) アクリロイルの合成

〔実施例 2〕の方法で得られた 2 - (トリメチルシリルメチル) アクリル酸 69.8 g とトルエン 300 ml の混合物に、50℃で攪拌しながら、塩化オキサリル 60.0 g をゆっくりと滴下した。この温度で攪拌を続けガスの発生が止んだら、更に 70℃で 2 時間攪拌した。冷却後、このものはトルエン溶液のまま次の工程に用いた。

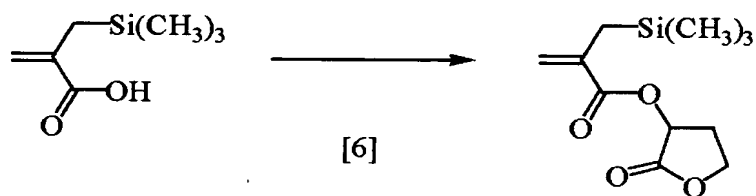
【 0 1 1 1 】

〔 5 - 2 〕 1 - エチルシクロペンタノール 60 g とピリジン 150 g と 4 - ジメチルアミノピリジン 1 g の混合物に、40℃で攪拌しながら、〔 5 - 1 〕で調製した塩化 2 - (トリメチルシリルメチル) アクリロイルのトルエン溶液を 1 時間で滴下した。40℃で 29 時間攪拌した後、5%塩酸にあげ、n - ヘキサンで抽出した。通常の洗浄・乾燥・濃縮の後処理操作の後、得られた粗生成物を減圧蒸留して、目的物の 2 - (トリメチルシリルメチル) アクリル酸 1 - エチルシクロペンチル 102 g (収率 85%) を得た。このもののスペクトル・物性値は上記〔実施例 4〕のものと完全に一致した。

【 0 1 1 2 】

〔実施例 6〕 2 - (トリメチルシリルメチル) アクリル酸 2 - オキソオキソラン - 3 - イルの合成

【化 3 6】



〔実施例 2〕の方法で得られた 2 - (トリメチルシリルメチル) アクリル酸 15.8 g と炭酸水素ナトリウム 13.4 g と水 30 g と N, N - ジメチルホルムアミド 60 g の混合物に、室温で攪拌しながら、アルファ - ブロモ - γ - ブチロラクトン 26.4 g を加えた。50℃で 20 時間攪拌した後、水にあげ、酢酸エチルで抽出した。通常の洗浄・乾燥・濃縮の後処理操作の後、得られた粗生成物

を減圧蒸留して、目的物の2-(トリメチルシリルメチル)アクリル酸2-オキソオキサラン-3-イル18.4g(収率65%)を得た。

沸点: 96°C/11Pa

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ : -0.01 (s, 9H), 1.83 (2H, d, $J=1.1\text{Hz}$), 2.30 (1H, ddt, $J=8.9, 12.9, 9.5\text{Hz}$), 2.72 (1H, dddd, $J=2.6, 6.5, 8.7, 12.9\text{Hz}$), 4.30 (1H, dt, $J=6.5, 9.4\text{Hz}$), 4.47 (1H, dt, $J=2.6, 9.1\text{Hz}$), 5.41 (1H, dd, $J=8.7, 9.4\text{Hz}$), 5.42 (1H, dt, $J=1.2, 1.1\text{Hz}$), 6.085 (1H, d, $J=1.4\text{Hz}$) ppm.

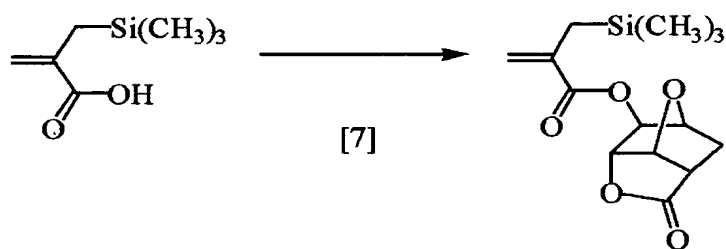
$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3) δ : -1.88, 22.03, 28.88, 64.98, 67.94, 123.64, 137.15, 166.32, 172.53 ppm.

IR (NaCl) ν_{max} : 1793, 1725, 1618, 1317, 1299, 1249, 1168, 1106, 1018, 854 cm^{-1} .

【0113】

【実施例7】 2-(トリメチルシリルメチル)アクリル酸4,8-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン-2-イルの合成

【化37】



【実施例2】の方法で得られた2-(トリメチルシリルメチル)アクリル酸15.8gと2-ヒドロキシ-4,8-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン16.0gとp-トルエンスルホン酸一水和物1.0gとトルエン800mlの混合物を攪拌し、生じる水を除去しながら、20時間加熱還流した。反応混合物を冷却後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗い、通常の

乾燥・濃縮の後処理操作で得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製して、目的物の2-(トリメチルシリルメチル)アクリル酸4,8-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン-2-イル11.8g(収率40%)を得た。

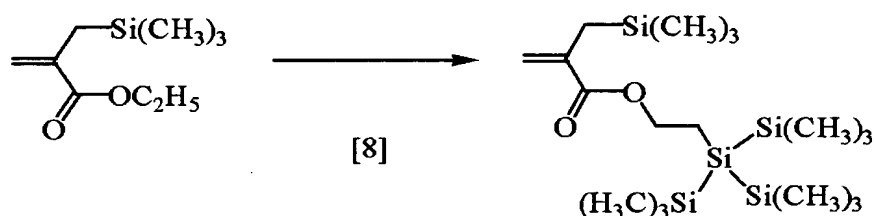
GC-MS(EI)(m/z)⁺:73、95、113、139、158、296(M⁺)。

GC-MS(CI、メタン)(m/z)⁺:73、139、281、297[(M+H)⁺]。

【0114】

【実施例8】2-(トリメチルシリルメチル)アクリル酸2-[トリス(トリメチルシリル)シリル]エチルの合成

【化38】



【実施例1】の方法で得られた2-(トリメチルシリルメチル)アクリル酸エチル15.8gと2-[トリス(トリメチルシリル)シリル]エタノール30.0gとトルエン300mlとチタンテトラメトキシド0.8gの混合物を、生じるエタノールを除去しながら加熱還流した。留出終了後、更に2時間加熱攪拌を続け、反応混合物をそのまま減圧蒸留して、目的物の2-(トリメチルシリルメチル)アクリル酸2-[トリス(トリメチルシリル)シリル]エチル39.9g(収率92%)を得た。

沸点:124℃/9Pa

¹H-NMR(300MHz、CDCl₃)δ:-0.00(s、9H)、0.19(27H、s)、1.20-1.29(2H、m)、1.84(2H、d、J=1.1Hz)、4.14-4.23(2H、m)、5.29(1H、dt、J=1.1、1.6Hz)、5.97(1H、d、J=1.6Hz)ppm。

¹³C-NMR(75MHz、CDCl₃)δ:-1.78、1.04、8.8

0、22.18、65.05、121.24、138.88、167.53 ppm。

IR (NaCl) ν_{\max} : 1714、1619、1417、1396、1315、1297、1245、1172、1095、1037、835 cm^{-1} 。

【0115】

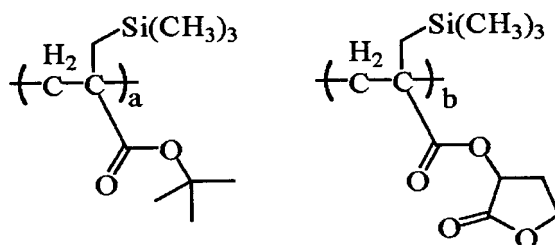
下記合成方法に従ってケイ素含有高分子化合物を合成した。

【実施例9】 Polymer 1 の合成

【実施例3】の方法で合成した2-(トリメチルシリルメチル)アクリル酸t-ブチル21.4gと【実施例6】の方法で合成した2-(トリメチルシリルメチル)アクリル酸2-オキソオキソラン-3-イル24.2gをテトラヒドロフラン300mlに溶解し、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えた。60℃で15時間攪拌した後、反応液をn-ヘキサン2000mlに滴下した。生じた固形物を濾過して取り、n-ヘキサン500mlで洗浄し、40℃で12時間真空乾燥して、目的のPolymer 1 27.2g (収率60%)を得た。GPC測定により、ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は10,000、分散度(Mw/Mn)は1.65であった。

【化39】

Polymer 1
a=0.50, b=0.50
Mw=10,000
Mw/Mn=1.65



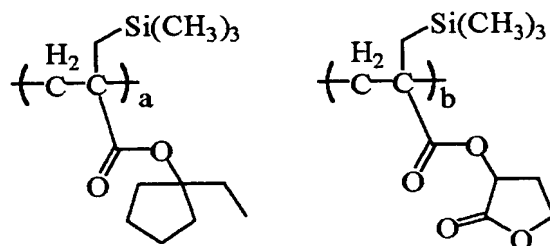
【0116】

同様な方法で、Polymer 2~4 を合成した。

【実施例10】

【化 4 0】

Polymer2
a=0.50, b=0.50
Mw=10,500
Mw/Mn=1.67

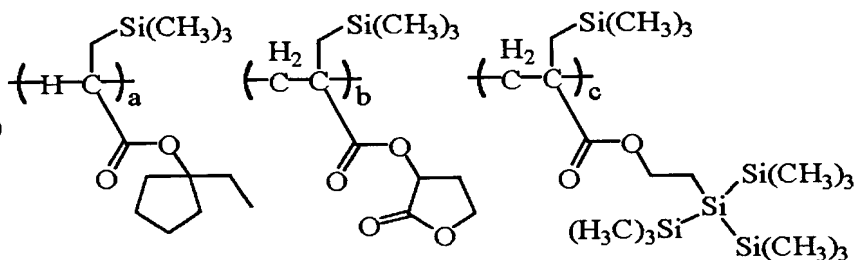


【 0 1 1 7】

[実施例 1 1]

【化 4 1】

Polymer3
a=0.40, b=0.50, c=0.10
Mw=11,000
Mw/Mn=1.66

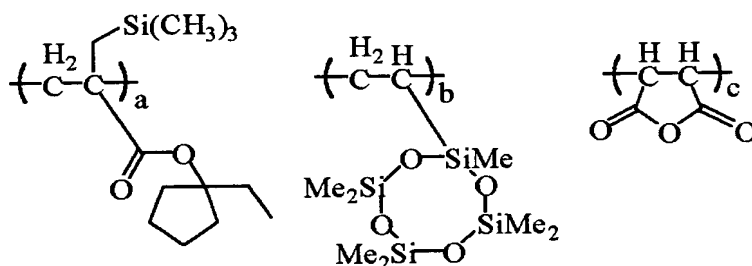


【 0 1 1 8】

[実施例 1 2]

【化 4 2】

Polymer4
a=0.30, b=0.12, c=0.58
Mw=6,000
Mw/Mn=1.40



【 0 1 1 9】

本発明のレジスト材料について、KrFエキシマレーザー露光における解像性の評価を行った。

【 0 1 2 0】

上記式で示されるポリマー（Polymer1～4）をベース樹脂とし、下記式で示される酸発生剤としてトリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルフォニウム、塩基性化合物としてトリブチルアミン及びFC-430（住友スリ

ーエム（株）製）が0.01重量%含まれるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を表1に示す組成で混合した。次にそれらをテフロン製フィルター（孔径0.10 μ m）で濾過し、レジスト材料を調製した。

【0121】

シリコンウエハーに下層ノボラック系レジスト材料としてOFPR-800（東京応化工業（株）製）を塗布し、300℃で5分間加熱し、硬化させて0.5 μ mの厚みにした。

その上にブリューワーサイエンス社製反射防止膜（DUV-30）をスピンコートし、100℃で30秒、200℃で60秒バークして55nmの厚みにした。

【0122】

調製したレジスト液を硬化させたDUV-30ノボラックレジスト上へスピンコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間バークして0.2 μ mの厚さにした。これをKrFエキシマレーザーステッパー（ニコン社製、NA0.60）を用いて露光し、100℃で90秒間バーク（PEB）を施し、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液を用いて現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

【0123】

0.20 μ mラインアンドスペースパターンのラインとスペースの比が1:1になる露光量を求め、これをレジストの感度として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの細小線幅をレジストの解像度とした。

【0124】

その後、平行平板型スパッタエッチング装置、東京エレクトロン社製TE8500を用いて、酸素ガスをエッチャントガスとしてエッチングを行った。下層レジスト膜のエッチング速度が150nm/minであるのに対し、本レジスト膜は15nm/min以下であった。2分間エッチングすることによって本レジスト膜に覆われていない部分の下層レジスト膜は完全に消失し、0.5 μ mの厚さの二層レジストパターンが形成できた。このエッチング条件を以下に示す。

酸素ガス流量：50sccm

ガス圧 : 1 . 3 P a

高周波パワー : 5 0 W

D C バイアス : 4 5 0 V

【 0 1 2 5 】

各レジストの評価結果を表 1 に示す。

【表 1】

実施例	ベース樹脂 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性化合物 (重量部)	溶剤 (重量部)	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)
13	Polymer1 (80)	3	0.1	1000	26	0.18
14	Polymer2 (80)	3	0.1	1000	20	0.16
15	Polymer3 (80)	3	0.1	1000	28	0.17
16	Polymer4 (80)	3	0.1	1000	20	0.17

【 0 1 2 6 】

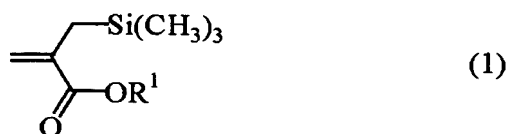
表 1 の結果より、本発明のレジスト材料が K r F エキシマレーザー露光において、高感度かつ高解像性であることが確認された。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 一般式（１）で表されるケイ素含有重合性化合物。

【化１】



（式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基を表す。）

【効果】 本発明のケイ素含有重合性化合物は、二層レジスト用のベース樹脂の優れた材料となる。本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、300 nm以下の波長における感度、解像性、酸素プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明の高分子化合物及びレジスト材料は、これらの特性より、特に優れた二層レジスト用の材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名	信越化学工業株式会社